

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-235566

(43)Date of publication of application : 13.09.1996

(51)Int.Cl.

G11B 5/702

C09D 5/23

C09D127/06

(21)Application number : 07-318552

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 13.11.1995

(72)Inventor : KURODA KAZUHIRO
AWANO RYOICHI

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve dispersibility, thermal stability, preservability at high temp. and humidity, durable running performance and electromagnetic transducing characteristics by using a vinyl chloride copolymer not passed through a saponifying process as a binder and metallic magnetic powder whose specific surface area and pH have been regulated as magnetic powder in a producing process.

CONSTITUTION: A copolymer contg. vinyl chloride and a hydroxyl group-contg. monomer or vinyl chloride, vinyl acetate, the hydroxyl group-contg. monomer and a polar group-contg. monomer is used as a binder. The vinyl chloride unit content of the copolymer is 60-95wt.%, the hydroxyl group of the hydroxyl group-contg. monomer does not directly bond to a vinyl group and the polar group-contg. monomer is a monomer having one or more kinds of polar groups selected from among carboxylic acid, phosphoric acid, sulfuric acid and sulfonic acid groups or their salts, amino and ammonium groups. Metallic magnetic powder of pH 8-10 having 30-60m²/g BET specific surface area is used as magnetic powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.12.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2657639

[Date of registration]

06.06.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the magnetic-recording medium which painted the magnetic coating containing a binder and magnetic powder on the base Said binder [whether a vinyl chloride, a hydroxyl-group content monomer, and a polar-group content monomer are included as a configuration unit, and] Or the copolymer which contains a vinyl chloride, vinyl acetate, a hydroxyl-group content monomer, and a polar-group content monomer as a configuration unit is contained. The vinyl chloride unit content of said copolymer is 60 - 95 % of the weight, and the hydroxyl group of said hydroxyl-group content monomer is not coupled directly with a vinyl group. Said polar-group content monomer Moreover, a carboxylic-acid radical, a phosphoric-acid radical, a sulfuric-acid radical and sulfonic groups, or those salts, The magnetic-recording medium said whose magnetic powder it has an amino group and one or more sorts of polar groups of the ammonium, and is the metal magnetism powder of BET value of 30-60m²/g and] 10 further.

[Claim 2] The magnetic-recording medium of claim 1 by which a copolymer contains 0.01 - 15% of the weight of a polar group.

[Claim 3] The magnetic-recording medium of claims 1 or 2 whose vinyl acetate unit contents of a copolymer are 20 or less % of the weight.

[Claim 4] One magnetic-recording medium of claims 1-3 by which a copolymer contains 0.01 - 5% of the weight of a hydroxyl group.

[Claim 5] One magnetic-recording medium of claims 1-4 whose number average molecular weight of a copolymer is 10000-30000.

[Claim 6] One magnetic-recording medium of claims 1-5 by which a binder contains a thermoplastic elastomer and/or resin 70 or less % of the weight.

[Claim 7] One magnetic-recording medium of claims 1-6 by which the bridge is constructed over the copolymer by the cross linking agent.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a magnetic-recording medium with good physical property especially dispersibility and shelf life under a high-humidity/temperature environment, performance traverse, magnetic parametric performance, etc. about a magnetic-recording medium.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, changeover into metal magnetism powder from the conventional oxide system is advanced as magnetic powder for the densification of record.

[0003] Moreover, atomization of magnetic powder is progressing for the purpose of the improvement in

magnetic properties of a magnetic-recording medium. In order to reduce a noise by the medium for audios especially for the improvement in a S/N ratio, atomization of metal magnetism powder is indispensable. Moreover, it is also magnetic parametric performance top validity to use alkaline metal magnetism powder.

[0004] However, particle metal magnetism powder has the bad dispersibility at the time of considering as a magnetic coating, therefore is difficult to make high content of the magnetic powder to a magnetic layer. Moreover, since the reactivity of the magnetic powder itself becomes high compared with the conventional magnetic powder, problems, such as aging under high-humidity/temperature, and problems, such as physical-properties dependability, arise.

[0005] By the way, previously, this invention persons are copolymers which consist of a vinyl chloride-hydroxyl-group content monomer-polar-group content monomer or a vinyl chloride-vinyl acetate-hydroxyl-group content monomer-polar-group content monomer, and have proposed using as a binder what (it having not passed through the saponification process) does not contain vinyl alcohol as a constituent (application on November 27, Showa 60).

[0006] Since this copolymer is manufactured, without passing through a saponification process and contains the polar group and the epoxy group, it is excellent in the dispersibility of magnetic powder, and it shows a very good property especially in respect of the shelf life under high-humidity/temperature, performance traverse, a magnetic parametric performance, etc.

[0007] Then, when this invention person etc. examined the magnetic coating in the case of using as a binder the thermosetting resin which has a polar group by said this invention persons' proposal, and the magnetic layer, when 30-60m²/g and pH used [a BET value] eight to ten or more particle metal magnetism powder, especially dispersibility improved, and he checked that physical-properties dependability and a magnetic parametric performance were improved.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is by using the metal magnetism powder with which specific surface area and pH were adjusted into the manufacture process, using as a binder the vinyl chloride copolymer which does not include a saponification process as magnetic powder to offer the magnetic-recording medium which was excellent in dispersibility, and was excellent in thermal stability, was especially excellent in the shelf life and durable performance traverse under high-humidity/temperature, and was excellent in the magnetic parametric performance.

[0009]

[Means for Solving the Problem] Such an object is attained by this invention of following the (1) - (7).

(1) In the magnetic-recording medium which painted the magnetic coating containing a binder and magnetic powder on the base Said binder [whether a vinyl chloride, a hydroxyl-group content monomer, and a polar-group content monomer are included as a configuration unit, and] Or the copolymer which contains a vinyl chloride, vinyl acetate, a hydroxyl-group content monomer, and a polar-group content monomer as a configuration unit is contained. The vinyl chloride unit content of said copolymer is 60 - 95 % of the weight, and the hydroxyl group of said hydroxyl-group content monomer is not coupled directly with a vinyl group. Said polar-group content monomer Moreover, a carboxylic-acid radical, a phosphoric-acid radical, a sulfuric-acid radical and sulfonic groups, or those salts, The magnetic-recording medium said whose magnetic powder it has an amino group and one or more sorts of polar groups of the ammonium, and is the metal magnetism powder of BET value of 30-60m²/g and pH [g and] 10 further.

(2) Magnetic-recording medium of the above (1) by which a copolymer contains 0.01 - 15% of the weight of a polar group.

(3) The above (1) or (2) magnetic-recording media whose vinyl acetate unit content of a copolymer is 20 or less % of the weight.

(4) One magnetic-recording medium of above-mentioned (1) - (3) by which a copolymer contains 0.01 - 5% of the

weight of a hydroxyl group.

(5) One magnetic-recording medium of above-mentioned (1) - (4) whose number average molecular weight of a copolymer is 10000-30000.

(6) One magnetic-recording medium of above-mentioned (1) - (5) which contains the elastomer and/or resin whose binder is thermoplasticity 70 or less % of the weight.

(7) One magnetic-recording medium of above-mentioned (1) - (6) by which the bridge is constructed over the copolymer by the cross linking agent.

[0010] In addition, although the copolymer which overlaps this invention in part is indicated by prior ***** JP,61-53368,A of this application, there is no disclosure in the metal magnetism powder in this invention.

[0011]

[Elements of the Invention] Hereafter, the concrete configuration of this invention is explained to a detail. What (it has not passed through the saponification process) is a vinyl chloride and a hydroxyl-group content monomer or a vinyl chloride, vinyl acetate and a hydroxyl-group content monomer, and the copolymer that makes a constituent the polar-group content monomer which can be copolymerized to this as a binder, and does not contain vinyl alcohol as a constituent is used for this invention.

[0012] The polar-group content monomer used for this invention is a vinyl monomer containing a polar group.

[0013] As a polar group, they are a carboxylic-acid radical, a phosphoric-acid radical, a sulfuric-acid radical and sulfonic groups or those salts, an amino group, and ammonium.

[0014] In this case, as a salt of the carboxylic-acid radical COOH , the phosphoric-acid radical PO four H_2 , sulfuric-acid radical $\text{SO}_4 \text{H}$, and sulfonic group $\text{SO}_3 \text{H}$, you may be others, ammonium salt, etc. which are a salt of alkaline earth metal, such as alkali metal, such as K and Na, and calcium, Mg, etc.

[0015] In addition, a phosphoric-acid radical may be a mono-phosphoric ester radical which has an alkyl group, an aryl group, etc.

[0016] And as an amino group, you may be the mono-permutation amino group permuted by the alkyl group besides an unsubstituted thing, the aryl group, etc.

[0017] Furthermore, as ammonium, you may be the monochrome permuted by the alkyl group besides an unsubstituted thing, the aryl group, etc., JI , and the Tori permutation amino group.

[0018] And acid anions, such as a halogen, may combine with ammonium.

[0019] The polar-group content monomer used for this invention has one or more sorts of above-mentioned polar groups. And the polar group may be combined with the substituent which may combine with a direct vinyl group or is combined with a vinyl group.

[0020] As a substituent combined with the vinyl group which a polar group combines, ROCO^- , R^- , RNHCO^- , RSi^- , RNCOOCO^- , etc. are desirable.

[0021] In this case, R is an alkyl group especially the carbon atomic numbers 1-10, aryl groups (a phenyl group, naphthyl group, etc.), etc. In addition, otherwise, the substituent etc. may permute by these further.

[0022] These two or more polar groups may usually be combined, although one piece combines with a vinyl group directly thru/or indirectly.

[0023] Furthermore, otherwise, the low-grade alkyl group may combine preferably the thing of an alkyl group, especially the carbon atomic numbers 1-10, the aryl group, etc. with the vinyl group.

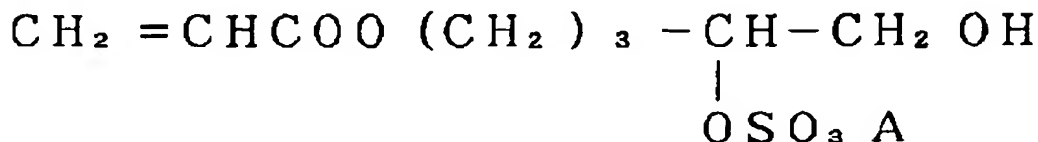
[0024] The example of these polar-groups content monomer is given to below.

[0025] (1) Carboxylic-acid radical content monomer 1 Acrylic acid 2 Methacrylic acid 3 Crotonic acid 4 Isocrotonic acid 5 Vinyl acetic acid 6 Angelic acid 7 Tiglic acid 8 Allyl compound acetic acid 9 beta and beta-dimethyl acrylic acid 10 PIROTREPIN acid 11 Undecylenic acid 12 Maleic acid 13 Itaconic acid etc.

[0026] (2) The phosphoric-acid radical content monomer 1 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{R}) \text{n-OPO}(\text{OH})_2$ -- here R: CH_2 and C $(\text{CH}_3)_2$ etc. -- a permutation or unsubstituted methylene n: one to about ten -- 2 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}[\text{C}(\text{CH}_3)_2] \text{n}(\text{CH}_2) \text{m-OPO}(\text{OH})_2$ -- here m: About [1 - 10] n: One to about ten

[0027] (3) Sulfuric-acid radical content monomer 1 The following compound [0028]

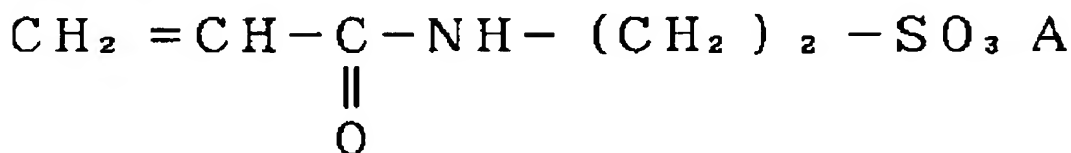
[Formula 1]



[0029] here A: H Or Na and K etc. -- cation etc.

[0030] (4) Sulfonic group content monomer 1 The vinyl sulfonic acid 2 Vinyl sulfonate 3 The styrene sulfonic acid 4 The styrene sulfonate 5 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R})_n \text{SO}_3 \text{A}$ -- here R: CH_2 and $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ etc. -- a permutation or unsubstituted methylene n: About [1 - 10] A: H Or Na and K etc. -- cation 6 $\text{CH}_2 = \text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_n (\text{CH}_2)_m \text{SO}_3 \text{A}$ -- here m: About [1 - 10] n: About [1 - 10] A: H Or Na and K etc. -- cation 7 The following compound [0031]

[Formula 2]



[0032] here A: H Or Na and K etc. -- cation etc.

[0033] (5) amino-group content monomer 1 Acrylamide 2 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 3 dimethylaminoethyl methacrylate 4 $\text{CH}_2 = \text{CHCONH}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3 \text{A}$ -- here A: H Or cations, such as Na and K, etc.

[0034] (6) ammonium content monomer 1 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3 \text{N}(\text{R}')_3 \text{X}^-$ here -- R' -- alkyl X of $:\text{CH}_3$ and C_2H_5 grade: Cl and I etc. -- anion 2 Diaryl dimethyl-ammonium bromide etc.

[0035] One or more sorts of such polar-group content monomers are contained in a copolymer, and are contained as a configuration unit about a total of 0.02 to 40% of the weight.

[0036] and -- consequently, a polar group is more preferably contained 0.01 to 5% of the weight a total of 0.01 to 15% of the weight in a copolymer.

[0037] If a polar-group content becomes less than 0.01 % of the weight, dispersibility will get worse, and if 15 % of the weight is surpassed, inconvenience will be produced in respect of solubility, endurance, etc.

[0038] The copolymer which contains such a polar-group content monomer as a configuration unit contains a vinyl chloride and a hydroxyl-group content monomer as an indispensable configuration unit.

[0039] A vinyl chloride unit content is 70 - 90 % of the weight more preferably 60 to 95% of the weight.

[0040] If a vinyl chloride unit content surpasses 95 % of the weight, solubility will get worse.

[0041] Moreover, if it becomes less than 60% of the weight, dispersibility will get worse.

[0042] Moreover, the hydroxyl group of a hydroxyl-group content monomer to be used is combined with the substituent which does not combine with a direct vinyl group but is combined with a vinyl group.

[0043] As a substituent which this hydroxyl group combines and is more specifically combined with a vinyl group, ROCO^- and R^- are desirable. In this case, R is an alkyl group especially the carbon atomic numbers 2-10, aryl groups (a phenyl group, naphthyl group, etc.), etc., and especially its alkyl group of the carbon atomic numbers 2-5 is desirable.

[0044] In addition, the substituent of further others etc. may permute by these.

[0045] And the carbon atom in R which a hydroxyl group combines has a thing more desirable than what is combined with an ester group by the side of an end.

[0046] Although these one substituent is usually combined with a vinyl group, two or more pieces may join together.

[0047] Furthermore, otherwise, the low-grade alkyl group may combine preferably the thing of an alkyl group, especially the carbon atomic numbers 2-10, the aryl group, etc. with the vinyl group.

[0048] And hydroxyalkyl (meta) acrylate is desirable in these hydroxyl-group content monomers.

[0049] The example of these hydroxyl-groups content monomer is given to below.

[0050] 1) 2-hydroxyethyl acrylate 2 2-hydroxyethyl methacrylate 3 2-hydroxypropyl acrylate 4 2-hydroxypropyl methacrylate 5 3-hydroxypropyl acrylate 6 3-hydroxypropyl methacrylate 7 2-hydroxy butyl acrylate 8 2-hydroxy butyl methacrylate 9 3-hydroxy butyl acrylate 10 3-hydroxy butyl methacrylate 11 4-hydroxy butyl acrylate 12 4-hydroxy butyl methacrylate 13 5-hydroxy pentyl acrylate 14 5-hydroxy pentyl methacrylate 15 6-hydroxy hexyl acrylate 16 6-hydroxy hexyl methacrylate 17 Neopentyl glycol acrylate 18 Neopentyl glycol methacrylate 19 allyl-compound carbinol [0051] Such a hydroxyl-group content monomer is contained 0.02 to 40% as a configuration unit in a copolymer.

[0052] And as a result, a hydroxyl group is contained 0.01 to 5% of the weight in a copolymer.

[0053] If a hydroxyl-group content becomes less than 0.01 % of the weight, dispersibility will get worse and the degree of cross linking by the below-mentioned cross linking agent will fall. On the other hand, if 5 % of the weight is surpassed, inconvenience will be produced in respect of solubility, endurance, etc.

[0054] Furthermore, in the copolymer, vinyl acetate may contain as a configuration unit.

[0055] Since dispersibility will get worse by addition of vinyl acetate when the content of a vinyl acetate unit surpasses 20 % of the weight although it is in the inclination for solubility to become good, the content of a vinyl acetate unit is 20 or less % of the weight.

[0056] Number average molecular weight of such a copolymer is usually set to 10000-30000.

[0057] If number average molecular weight becomes less than 10000, physical properties will get worse, and if 30000 is surpassed, dispersibility will get worse.

[0058] What is necessary is just to usually copolymerize each monomer according to a conventional method, in order to compound such a copolymer.

[0059] Or an acid radical thru/or ammonium, etc. can also be separately introduced after copolymer composition according to a conventional method.

[0060] Such a copolymer is used as a main binder (binder) of a magnetic-recording medium.

[0061] In this invention, a binder contains a thermoplastic elastomer and/or resin 20 to 70% of the weight especially 70 or less % of the weight to all the pitches in a binder.

[0062] As thermoplastic elastomer, the following are suitable.

[0063] i It is the point that the balance of the abrasion resistance of the magnetic paint film required of a magnetic-recording medium, an adhesive property with a PET film, and a wettability with a magnetic material particle is excellent as a system of polyurethane elastomer thermoplastic elastomer, and especially an urethane system compound fits the object of this invention.

[0064] As an example of such an urethane compound, as isocyanate, 2, 4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate, 1, 3-xylenediisocyanate, 1, 4-xylenediisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, 3 and 3'-dimethyl-4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 3, and 3'-dimethyl biphenylene di-isocyanate, 4 and 4'-biphenylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate, Various multiple-valued isocyanates, such as isophorone diisocyanate, dicyclohexylmethane diisocyanate, Desmodur L, and Desmodur N, reticulated saturated polyester (ethylene glycol and a diethylene glycol --) A glycerol, trimethylol propane, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, a pen TAERI slit, a sorbitol, neopentyl glycol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, and ** -- with polyhydric alcohol [like] A phthalic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, a maleic acid, a succinic acid, an adipic acid, the thing and reticulated saturation polyether (the polyethylene glycol --) which are depended on condensation polymerization with saturation polybasic acid like a sebacic acid The polyurethane elastomer which consists of a condensation polymerization object of various polyester, such as a polypropylene glycol, the

poly tetraethylene glycol, a caprolactam, hydroxy content acrylic ester, and hydroxy content methacrylic acid ester, is effective.

[0065] ii acrylic nitril -- elastomers, such as an acrylic nitril butadiene copolymer with the end hydroxyl group marketed as Pori BD RIKUIDDO resin by -- butadiene copolymer elastomer Sinclair petrochemical company, or hiker by Nippon Zeon Co., Ltd. 1432j.

[0066] iii) -- a polybutadiene elastomer -- the prepolymer which has the low-molecular-weight end hydroxyl group of Pori BD RIKUIDDO resin [by the Sinclair petrochemical company] R-15 grade is especially suitable on compatibility with thermoplastics, and compatibility with magnetic powder.

[0067] Moreover, the engine performance which was excellent also in CBR-M901 by ring ghost Japan Synthetic Rubber of polybutadiene with combination with thermoplastics is demonstrated.

[0068] in addition -- as a thing suitable at thermoplastic elastomer -- chlorinated rubber, acrylic rubber, polyisoprene rubber, and its cyclization -- an object (Japan Synthetic Rubber CIR701), epoxy denaturation rubber, and internal plasticization saturation -- a line -- there is polyester (Toyobo Byron #300) etc.

[0069] moreover -- as the thermoplastics replaced or added to such an elastomer component at this -- a line -- saturated polyester resin and the Bayer make -- Desmophen #800, #1100, the low-molecular-weight polyester resin that has versatility in 2 liquid type with isocyanate like #2200, an epoxy resin, phenoxy resin, Krol sulfonation polyethylene resin, the vinyl isobutyl ether, polyamide resin, polyvinyl butyral resin, polyvinyl-pyrrolidone resin, etc. can be used.

[0070] Moreover, especially a binder can construct a bridge by the hydroxyl group of a copolymer, and the compound cross linking agent which can react.

[0071] Butylated melamine resin besides the polyfunctional isocyanate compound or isocyanate inclusion which has an isocyanate radical with which it touched before as such a cross linking agent etc. is mentioned.

[0072] What is necessary is just to heat at 50-80 degrees C in heating oven generally for 6 to 100 hours, in order to harden such a binder.

[0073] The magnetic powder used for the magnetic coating of the magnetic-recording medium of this invention is the metal magnetism powder of specific-surface-area (BET value) of 30-60m²/g [g and] 10.

[0074] What is necessary is just to measure the specific surface area of magnetic powder with the specific-surface-area automatical measurement equipment (2200 to Shimadzu microphone ROMERI tex 01 mold) by the one-point adsorption process.

[0075] If a BET value surpasses 60m²/g, dispersibility, a magnetic parametric performance, and an imprint will get worse, and if it becomes under 30m²/g, a S/N ratio will worsen.

[0076] Then, a BET value is 30-60m²/g.

[0077] Moreover, pH of magnetic powder is JIS. What is necessary is just to carry out according to K5101. Namely, what is necessary is to put 5g of magnetic powder into a beaker with 100ml of distilled water, to cool to an after [heating ebullition] room temperature, to make magnetic powder sediment, and just to measure pH of the supernatant liquor with a pH meter (for example, HORIBAF-7).

[0078] If pH becomes less than eight, for example in an audio, a magnetic parametric performance -- a low-pass output and sensibility fall -- will fall. Moreover, if pH surpasses 10, endurance will tend to fall.

[0079] As a presentation of the metal magnetism powder to be used, Cr, Mn, Co, nickel, and the metal that added Zn, Cu, Zr, aluminum, Ti, Bi, Ag, Pt, etc. further can be used for the simple substances and these alloys or these simple substances, and alloy of Fe, Co, and nickel. Moreover, as for the effectiveness of this invention, what carried out little addition of the nonmetallic elements, such as B, C, Si, P, and N, is not lost by these metals.

[0080] And what is necessary is just to choose the method of preparation and a presentation, in order to adjust pH of such metal magnetism powder to 8-10.

[0081] Moreover, what is necessary is just to perform alkali treatment which used the amine system, the

ammonia system, etc. for metal magnetism powder.

[0082] Moreover, metal magnetism powder uses the thing of a needlelike gestalt or a granular gestalt, and should just choose it by the application used as a magnetic-recording medium.

[0083] And the mixing ratio of such metal magnetism powder and the above-mentioned binder is made into about 10 / one to 1/10 by the weight ratio.

[0084] It is effective in a magnetic coating to, use various abrasive materials, lubricant, an antistatic agent, a dispersant, etc. according to an application if needed in addition to this.

[0085] In addition, the record layer thickness containing magnetic powder and a binder is usually 1-7 micrometers. It considers as extent.

[0086] As a base, it has responded to the objects, such as various resin, such as polyester film, a polyamide, and polyimide, an aluminum gold group, and glass, and a gap may be used.

[0087] Moreover, various well-known back coat layers may be prepared in the opposite hand of recording layer ***** of such a base.

[0088] Furthermore, a recording layer may be prepared in both sides of a base.

[0089]

[The concrete operation effectiveness of invention] As a binder, the magnetic-recording medium of this invention is a copolymer of a polar-group monomer, and a vinyl chloride-hydroxyl-group content monomer or a vinyl chloride-vinyl acetate-hydroxyl-group content monomer, and since the metal magnetism powder of specific-surface-area (BET) of 30-60m²/g and pH [g and] 10 is used for it as magnetic powder, using what has not passed through the saponification process, it has the effectiveness which was excellent in the following.

[0090] (1) Since the polar group contains in the binder, the dispersibility of the magnetic powder in a magnetic coating is very good, and the stability of a magnetic coating with the passage of time is very good.

[0091] (2) In order to use the magnetic powder whose specific surface area is 30-60m²/g, compatibility with a binder is very good, and a magnetic layer shows the outstanding durable performance traverse, and shows the magnetic parametric performance which was [be / a S/N ratio / high] excellent.

[0092] (3) In order that pH may use the magnetic powder of 8-10, a magnetic parametric performance (f property) is very good.

[0093] (4) pass a saponification process as a binder -- by using the copolymer which is not, the magnetic powder by HCl which prevented the chemical change of the resin by the demineralization acid and the demineralization acid itself, and was isolated from resin, and the chemical change of other magnetic-recording medium configurations were prevented, and the magnetic layer was excellent -- it passes and the Tokiyasu quality is shown.

[0094]

[The concrete example of invention] Next, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

[0095] The metal magnetism powder which has the specific surface area (BET value) shown in example 1 table 1 and pH was prepared.

[0096]

[A table 1]

表 1

| 金属磁性粉 区分 | 比表面積 (m ² /g) | pH |
|-------------|-----------------------------|----|
| A (比較) | 40 | 5 |
| B (比較) | 40 | 6 |
| C (比較) | 40 | 7 |
| D | 40 | 8 |
| E | 40 | 9 |
| F | 40 | 10 |
| G (比較) | 40 | 11 |
| H (比較) | 25 | 8 |
| I | 30 | 8 |
| J | 50 | 8 |
| K | 60 | 8 |
| L (比較) | 65 | 8 |

[0097] In addition, the specific surface area of magnetic powder was measured with the specific-surface-area automatical measurement equipment (2200 to Shimadzu microphone ROMERI tex 01 mold) by the one-point adsorption process.

[0098] Moreover, pH of magnetic powder is JIS. According to K5101, 5g of magnetic powder was put into the beaker with 100ml of distilled water, and pH after heating ebullition was measured with the pH meter (HORIBAF-7).

[0099] Moreover, the polymer shown in a table 2 was prepared.

[0100]

[A table 2]

表 2

| 共重合体 区分 | 重合度 | 含有量 (wt%) | | | | 極性基含有 単量体 | 極性基含有 単量体 量 (wt%) |
|------------|-----|-----------|-------|-------|--------------|--|-------------------------|
| | | 塩化ビニル | 2HEMA | 酢酸ビニル | ビニル アルコール | | |
| I | 400 | 85 | 13 | 0 | 0 | マレイン酸 | 2 |
| II | 300 | 80 | 13 | 5 | 0 | マレイン酸ソーダ | 2 |
| III | 300 | 85 | 13 | 0 | 0 | CH ₂ =CH(CH ₂) ₂ SO ₃ Na | 2 |
| IV | 400 | 80 | 13 | 5 | 0 | CH ₂ =CHCOO(CH ₂) ₃ -NH ₂ | 2 |
| 比較 I | 450 | 91 | 0 | 3 | 6 | — | — |
| 比較 II | 400 | 90 | 0 | 3 | 5 | マレイン酸 | 2 |
| 比較 III | 400 | 85 | 12 | 3 | 0 | — | — |

[0101] It was used in the combination which shows aforementioned metal magnetism powder and an aforementioned copolymer in a table 3, and the magnetic coating was produced as follows.

[0102]

Metal magnetism powder 100 weight sections copolymer Ten weight sections polyurethane resin Ten weight sections (NIPPORAN 2304 by the Japanese polyurethane company)

Lubricant One weight section abrasive material One weight section methyl ethyl ketone 70 weight sections methyl isobutyl ketone 70 weight sections toluene 70 weight sections [0103] It distributed in this mixture ball mill for about 20 hours.

[0104] Next, Coronate L (poly isocyanate by the Japanese polyurethane company) is added as a cross linking agent, and it is 8 micrometers. It applied to the polyester base. Heat-curing processing is performed after surface treatment processing, and it is 5 micrometers of film thickness. The magnetic tape was obtained. Glossiness was measured in grotesque meter (a Murakami style) about the thing before surface treatment processing of these spreading constituents.

[0105] A result is shown in a table 3.

[0106] Moreover, the following measurement was performed about the above-mentioned magnetic tape.

[0107] (1) Transit outage (thermal stability)

24 hours and the transit outage when carrying out continuation transit for 48 hours were measured for the tape under 50 degrees C and the 80%RH environment.

[0108] (2) Maximum output level with a magnetic parametric performance of 333Hz (MOL333) (dB) And sensibility in 333Hz and 16kHz (S333) (dB) Sensibility (S16k) (dB) was measured.

[0109] In addition, the measurement-size value is shown by the relative value to the measurement-size value of sample No.3 (the metal magnetism powder partition C, the copolymer partition I).

[0110] A result is shown in a table 3.

[0111] However, about the magnetic powder of the metal magnetism powder partition H (comparison), although sensibility was high, the S/N ratio was bad and brought an unsuitable result at the magnetic tape.

[0112]

[A table 3]

表 3

| サンプル No. | 金 属 磁性粉 区 分 | 金属磁性粉 比 表面 積 (m ² /g) | p H | 共重合体 区分 | 光沢度 (%) | 走行事故率 (%) | | 電 磁 変 換 特 性 (d B) | | |
|-------------|-------------------|--|-----|------------|------------|--------------|------|---------------------|-------|-------|
| | | | | | | 24hr | 48hr | MOL 333 | S 333 | S 16K |
| 1 (比較) | A | 40 | 5 | I | 70 | 0 | 20 | -1.0 | -1.0 | 0 |
| 2 (比較) | B | 40 | 6 | I | 70 | 0 | 20 | -1.0 | -0.5 | 0 |
| 3 (比較) | C | 40 | 7 | I | 70 | 0 | 20 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | D | 40 | 8 | I | 70 | 0 | 20 | +0.5 | +0.5 | 0 |
| 5 | E | 40 | 9 | I | 70 | 0 | 20 | +0.5 | +0.5 | 0 |
| 6 | F | 40 | 10 | I | 70 | 0 | 20 | +1.0 | +0.5 | 0 |
| 7 (比較) | G | 40 | 11 | I | 70 | 20 | 50 | +1.0 | +0.5 | 0 |
| 8 (比較) | H | 25 | 8 | I | 90 | 0 | 20 | +2.0 | +1.5 | -1.0 |
| 9 | I | 30 | 8 | I | 80 | 0 | 20 | +1.0 | +1.0 | 0 |
| 10 | J | 50 | 8 | I | 70 | 0 | 20 | ±0 | ±0 | +0.5 |
| 11 | K | 60 | 8 | I | 70 | 0 | 20 | ±0 | ±0 | +1.0 |
| 12 (比較) | L | 65 | 8 | I | 60 | 10 | 20 | -1.0 | -1.0 | +1.0 |
| 13 | D | 40 | 8 | II | 60 | 0 | 20 | +0.5 | +0.5 | 0 |
| 14 | D | 40 | 8 | III | 70 | 0 | 20 | +0.5 | +0.5 | 0 |
| 15 | D | 40 | 8 | IV | 70 | 0 | 20 | +0.5 | +0.5 | 0 |
| 16 (比較) | D | 40 | 8 | 比較 I | 30 | 60 | 60 | -1.0 | -1.0 | -1.0 |
| 17 (比較) | D | 40 | 8 | 比較 II | 40 | 60 | 100 | -1.0 | -1.0 | -0.5 |
| 18 (比較) | D | 40 | 8 | 比較 III | 40 | 70 | 100 | -1.0 | -1.0 | -0.5 |
| 19 (比較) | A | 40 | 5 | 比較 I | 30 | 30 | 100 | -1.5 | -1.5 | -1.0 |
| 20 (比較) | B | 40 | 6 | 比較 I | 30 | 50 | 100 | -1.0 | -1.0 | -0.5 |
| 21 (比較) | H | 25 | 8 | 比較 I | 30 | 10 | 50 | +2.0 | +1.5 | -1.0 |
| 22 (比較) | L | 65 | 8 | 比較 I | 20 | 100 | 100 | -2.0 | -2.0 | 0.0 |

[0113] The effectiveness of this invention is clearer than the result shown in a table 3.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-235566

(43)公開日 平成8年(1996)9月13日

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| G 1 1 B 5/702 | | | G 1 1 B 5/702 | |
| C 0 9 D 5/23 | P Q V | | C 0 9 D 5/23 | P Q V |
| 127/06 | P F D | | 127/06 | P F D |

審査請求 有 発明の数1 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-318552
(62)分割の表示 特願昭60-274570の分割
(22)出願日 昭和60年(1985)12月6日

(71)出願人 000003067
ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(72)発明者 黒田 良宏
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(72)発明者 栗野 良市
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

【課題】 製造過程中にケン化工程を含まない塩化ビニル共重合体を結合剤として用い、比表面積およびpHの調整された金属磁性粉を磁性粉として用いることにより、分散性にすぐれ、また熱的安定性にすぐれ、特に高温高湿下の保存性や、耐久走行性にすぐれ、電磁変換特性のすぐれた磁気記録媒体を提供することにある。

【解決手段】 結合剤として、塩化ビニル、水酸基含有単量体および極性基含有単量体を構成単位として含むか、あるいは塩化ビニル、酢酸ビニル、水酸基含有単量体および極性基含有単量体を構成単位として含む共重合体であって、共重合体中の塩化ビニル単位含有量が60～95重量%であり、水酸基含有単量体の水酸基はビニル基に直接結合しておらず、また極性基含有単量体はカルボン酸基、リン酸基、硫酸基およびスルホン酸基またはそれらの塩、アミノ基ならびにアンモニウム基のうちの1種以上の極性基を有するものを含有し、磁性粉としてBET値30～60m²/g、pH8～10の金属磁性粉を含有する磁気記録媒体とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結合剤と磁性粉とを含有する磁性塗料を基体上に塗設した磁気記録媒体において、前記結合剤が、塩化ビニル、水酸基含有単量体および極性基含有単量体を構成単位として含むか、あるいは塩化ビニル、酢酸ビニル、水酸基含有単量体および極性基含有単量体を構成単位として含む共重合体を含有し、前記共重合体の塩化ビニル単位含有量が 60～95 重量%であり、前記水酸基含有単量体の水酸基はビニル基に直接結合しておらず、また前記極性基含有単量体はカルボン酸基、リン酸基、硫酸基およびスルホン酸基またはそれらの塩、アミノ基ならびにアンモニウム基のうちの 1 種以上の極性基を有し、さらに前記磁性粉が BET 値 30～60 m²/g、pH 8～10 の金属磁性粉である磁気記録媒体。

【請求項 2】 共重合体が 0.01～15 重量%の極性基を含有する請求項 1 の磁気記録媒体。

【請求項 3】 共重合体の酢酸ビニル単位含有量が 20 重量%以下である請求項 1 または 2 の磁気記録媒体。

【請求項 4】 共重合体が 0.01～5 重量%の水酸基を含有する請求項 1～3 のいずれかの磁気記録媒体。

【請求項 5】 共重合体の数平均分子量が 10000～30000 である請求項 1～4 のいずれかの磁気記録媒体。

【請求項 6】 結合剤が熱可塑性のエラストマーおよび/または樹脂を 70 重量%以下含有する請求項 1～5 のいずれかの磁気記録媒体。

【請求項 7】 共重合体が架橋剤によって架橋されている請求項 1～6 のいずれかの磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、磁気記録媒体に関し、物理特性、特に分散性および高温高湿環境下の保存性、走行性、電磁変換特性等の良好な磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、記録の高密度化のため、磁性粉として従来の酸化物系から金属磁性粉への転換が進められている。

【0003】 また、磁気記録媒体の磁気特性向上を目的として、磁性粉の微粒子化が進んでいる。特にオーディオ用の媒体では、S/N 比向上のため、ノイズを低減させるためには、金属磁性粉の微粒子化は必要不可欠である。また、アルカリ性の金属磁性粉を用いることも電磁変換特性上有効である。

【0004】 しかし、微粒子金属磁性粉は磁性塗料とした場合の分散性が悪く、したがって磁性層への磁性粉の含有率を高くすることが困難である。また、磁性粉自体

の反応性が従来の磁性粉に比べ高くなるので、高温高湿下での経時変化等の問題や、物性信頼性等の問題が生じる。

【0005】 ところで、本発明者らは、先に、塩化ビニル-水酸基含有単量体-極性基含有単量体または塩化ビニル-酢酸ビニル-水酸基含有単量体-極性基含有単量体からなる共重合体であって、構成成分としてビニルアルコールを含まない（ケン化工程を経ていない）ものを結合剤として使用することを提案している（昭和 60 年 11 月 27 日付出版）。

【0006】 この共重合体はケン化工程を経ずに製造され、また極性基およびエポキシ基を含有しているため磁性粉の分散性に優れ、特に高温高湿下での保存性、走行性、電磁変換特性等の点できわめて良好な特性を示す。

【0007】 そこで、本発明者等は、前記本発明者らの提案による極性基を有する熱硬化性樹脂をバインダーとして用いる場合の磁性塗料、磁性層について検討を行ったところ、BET 値が 30～60 m²/g、pH が 8～10 以上の微粒子金属磁性粉を用いる場合において、特に分散性が向上し、物性信頼性および電磁変換特性が改善されることを確認した。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、製造過程にケン化工程を含まない塩化ビニル共重合体を結合剤として用い、比表面積および pH の調整された金属磁性粉を磁性粉として用いることにより、分散性にすぐれ、また熱的安定性にすぐれ、特に高温高湿下の保存性や、耐久走行性にすぐれ、電磁変換特性のすぐれた磁気記録媒体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 このような目的は、下記（1）～（7）の本発明により達成される。

（1）結合剤と磁性粉とを含有する磁性塗料を基体上に塗設した磁気記録媒体において、前記結合剤が、塩化ビニル、水酸基含有単量体および極性基含有単量体を構成単位として含むか、あるいは塩化ビニル、酢酸ビニル、水酸基含有単量体および極性基含有単量体を構成単位として含む共重合体を含有し、前記共重合体の塩化ビニル単位含有量が 60～95 重量%であり、前記水酸基含有単量体の水酸基はビニル基に直接結合しておらず、また前記極性基含有単量体はカルボン酸基、リン酸基、硫酸基およびスルホン酸基またはそれらの塩、アミノ基ならびにアンモニウム基のうちの 1 種以上の極性基を有し、さらに前記磁性粉が BET 値 30～60 m²/g、pH 8～10 の金属磁性粉である磁気記録媒体。

（2）共重合体が 0.01～15 重量%の極性基を含有する上記（1）の磁気記録媒体。

（3）共重合体の酢酸ビニル単位含有量が 20 重量%以下である上記（1）または（2）の磁気記録媒体。

（4）共重合体が 0.01～5 重量%の水酸基を含有す

る上記(1)～(3)のいずれかの磁気記録媒体。

(5) 共重合体の数平均分子量が10000～30000である上記(1)～(4)のいずれかの磁気記録媒体。

(6) 結合剤が熱可塑性のエラストマーおよび/または樹脂を70重量%以下含有する上記(1)～(5)のいずれかの磁気記録媒体。

(7) 共重合体が架橋剤によって架橋されている上記(1)～(6)のいずれかの磁気記録媒体。

【0010】なお、この出願の先願である特開昭61-53368号には、本発明と一部重複する共重合体が開示されているが、本発明における金属磁性粉においては一切開示がない。

【0011】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。本発明は、結合剤として塩化ビニルおよび水酸基含有単量体、または塩化ビニル、酢酸ビニルおよび水酸基含有単量体と、これに対して共重合可能な極性基含有単量体とを構成成分とする共重合体であって構成成分としてビニルアルコールを含まない(ケン化工程を経ない)ものを使用する。

【0012】本発明に用いる極性基含有単量体は、極性基を含有するビニル単量体である。

【0013】極性基としては、カルボン酸基、リン酸基、硫酸基およびスルホン酸基またはそれらの塩、アミノ基ならびにアンモニウム基である。

【0014】この場合、カルボン酸基 COOH 、リン酸基 PO_4H_2 、硫酸基 SO_4H 、スルホン酸基 SO_3H の塩としては、 K 、 Na 等のアルカリ金属や Ca 、 Mg 等のアルカリ土類金属の塩等の他、アンモニウム塩等であってもよい。

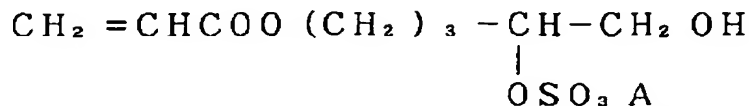
【0015】なお、リン酸基は、アルキル基、アリール基等を有するモノリン酸エステル基であってもよい。

【0016】そして、アミノ基としては、非置換のもの、他、アルキル基、アリール基等で置換されたモノ置換アミノ基であってもよい。

【0017】さらに、アンモニウム基としては、非置換のもの、他、アルキル基、アリール基等で置換されたモノ、ジ、トリ置換アミノ基であってもよい。

【0018】そして、アンモニウム基には、ハロゲン等の酸アニオンが結合していてもよい。

【0019】本発明に用いる極性基含有単量体は上記極性基を1種以上有するものである。そして、極性基は、



【0029】ここでA: H または Na 、 K 等のカチオンなど。

【0030】(4) スルホン酸基含有単量体

1) ビニルスルホン酸

直接ビニル基に結合してもよく、あるいは、ビニル基に結合する置換基に結合していてもよい。

【0020】極性基が結合するビニル基に結合する置換基としては、 ROCO- 、 R- 、 RNHCO- 、 RSi- 、 RNCOOCO- 等が好ましい。

【0021】この場合、 R は、アルキル基、特に炭素原子数1～10、アリール基(フェニル基、ナフチル基など)等である。なお、これらには、さらに他に置換基等が置換していてもよい。

【0022】これら極性基は、通常、ビニル基に直接ないし間接的に1個のみ結合するが、2個以上結合していてもよい。

【0023】さらに、ビニル基には、他に、アルキル基、特に炭素原子数1～10のもの、アリール基等、好ましくは低級アルキル基が結合していてもよい。

【0024】以下に、これら極性基含有単量体の具体例を挙げる。

【0025】(1) カルボン酸基含有単量体

- 1) アクリル酸
- 2) メタクリル酸
- 3) クロトン酸
- 4) イソクロトン酸
- 5) ビニル酢酸
- 6) アンゲリカ酸
- 7) チグリン酸
- 8) アリル酢酸
- 9) β 、 β -ジメチルアクリル酸
- 10) ピロテレピン酸
- 11) ウンデシレン酸
- 12) マレイン酸
- 13) イタコン酸など。

【0026】(2) リン酸基含有単量体

- 1) $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{R})_n\text{-OP}(\text{OH})_2$

ここで R : CH_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 等の置換もしくは非置換のメチレン

n : 1～10程度

- 2) $\text{CH}_2=\text{CHCOO}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_n(\text{CH}_2)_m\text{-OP}(\text{OH})_2$

ここで m : 1～10程度

n : 1～10程度など。

【0027】(3) 硫酸基含有単量体

- 1) 下記の化合物

【0028】

【化1】

- 2) ビニルスルホン酸塩
- 3) スチレンスルホン酸
- 4) スチレンスルホン酸塩
- 5) $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})_n\text{SO}_3\text{A}$

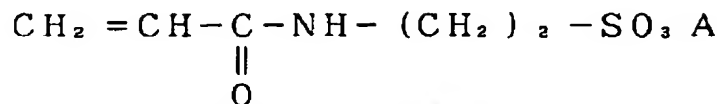
ここで $R:CH_2$, $C(CH_3)_2$ 等の置換または非置換のメチレン

$n: 1 \sim 10$ 程度

A: H または Na, K 等のカチオン

6) $CH_2=CH[C(CH_3)_2]_n(CH_2)_mSO_3A$

ここで $m: 1 \sim 10$ 程度



【0032】ここで A: H または Na, K 等のカチオンなど。

【0033】(5) アミノ基含有単量体

1) アクリルアミド

2) $CH_2=CHCOO(CH_2)_2-NH_2$

3) ジメチルアミノエチルメタクリレート

4) $CH_2=CHCONH(CH_2)_2-SO_3A$

ここで A: H または Na, K 等のカチオンなど。

【0034】(6) アンモニウム基含有単量体

1) $CH_2=CH-COO(CH_2)_3N-(R')_3X^+$

ここで $R': CH_3$, C_2H_5 等のアルキル

X: Cl, I 等のアニオン

2) ジアリルジメチルーアンモニウムブロミドなど。

【0035】このような極性基含有単量体は、共重合体中に1種以上含有され、構成単位として総計0.02～40重量%程度含有される。

【0036】そして、この結果、極性基は共重合体中に総計0.01～15重量%、より好ましくは0.01～5重量%含有される。

【0037】極性基含有量が0.01重量%未満となると、分散性が悪化し、また、15重量%をこえると溶解性、耐久性等の点で不都合を生じる。

【0038】このような極性基含有単量体を構成単位として含む共重合体は、塩化ビニルおよび水酸基含有単量体を必須構成単位として含む。

【0039】塩化ビニル単位含有量は60～95重量%、より好ましくは70～90重量%である。

【0040】塩化ビニル単位含有量が95重量%をこえると溶解性が悪化する。

【0041】また、60重量%未満になると、分散性が悪化する。

【0042】また、用いる水酸基含有単量体の水酸基は直接ビニル基に結合せず、ビニル基に結合する置換基に結合するものである。

【0043】より具体的には、この水酸基が結合し、ビニル基に結合する置換基としては、 $ROCO-$ 、 $R-$ が好ましい。この場合、Rは、アルキル基、特に炭素原子数2～10、アリール基（フェニル基、ナフチル基など）等であり、特に炭素原子数2～5のアルキル基が好ましい。

【0044】なお、これらには、さらに他の置換基等が

$n: 1 \sim 10$ 程度

A: H または Na, K 等のカチオン

7) 下記の化合物

【0031】

【化2】

置換していてもよい。

【0045】そして、水酸基が結合するR中の炭素原子は、エステル基に結合するものより、末端側のものが好ましい。

【0046】これら置換基はビニル基に通常1個のみ結合するが、2個以上結合していてもよい。

【0047】さらに、ビニル基には、他に、アルキル基、特に炭素原子数2～10のもの、アリール基等、好ましくは低級アルキル基が結合していてもよい。

【0048】そして、これらの水酸基含有単量体の中で、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが好ましい。

【0049】以下に、これら水酸基含有単量体の具体例を挙げる。

【0050】1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート

2) 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

3) 2-ヒドロキシプロピルアクリレート

4) 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート

5) 3-ヒドロキシプロピルアクリレート

6) 3-ヒドロキシプロピルメタクリレート

7) 2-ヒドロキシブチルアクリレート

8) 2-ヒドロキシブチルメタクリレート

9) 3-ヒドロキシブチルアクリレート

10) 3-ヒドロキシブチルメタクリレート

11) 4-ヒドロキシブチルアクリレート

12) 4-ヒドロキシブチルメタクリレート

13) 5-ヒドロキシペンチルアクリレート

14) 5-ヒドロキシペンチルメタクリレート

15) 6-ヒドロキシヘキシルアクリレート

16) 6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート

17) ネオペンチルグリコールアクリレート

18) ネオペンチルグリコールメタクリレート

19) アリルカルビノール

【0051】このような水酸基含有単量体は、共重合体中に、構成単位として0.02～40%含有される。

【0052】そして、この結果、水酸基は共重合体中に0.01～5重量%含有される。

【0053】水酸基含有量が0.01重量%未満となると、分散性が悪化し、また後述の架橋剤による架橋度が低下する。他方、5重量%をこえると溶解性や耐久性等の点で不都合を生じる。

【0054】さらに、共重合体中には、構成単位として、酢酸ビニルが含有されていてもよい。

【0055】酢酸ビニルの添加により、溶解性が良くなる傾向にあるが、酢酸ビニル単位の含有量が20重量%をこえると、分散性が悪化することになるので、酢酸ビニル単位の含有量は20重量%以下である。

【0056】このような共重合体の数平均分子量は、通常、10000～30000とする。

【0057】数平均分子量が10000未満となると物性が悪化し、また30000をこえると分散性が悪化する。

【0058】このような共重合体を合成するには、通常、各単量体を常法に従い共重合すればよい。

【0059】あるいは酸基ないしアンモニウム基等は共重合体合成後、別途常法に従い導入することもできる。

【0060】このような共重合体は磁気記録媒体の主バインダ（結合剤）として用いられるものである。

【0061】本発明において結合剤は、熱可塑性のエラストマーおよび／または樹脂を結合剤における全樹脂分に対して70重量%以下、特に20～70重量%含有する。

【0062】熱可塑性エラストマーとしては、下記のもの好適である。

【0063】i) ポリウレタンエラストマー

熱可塑性エラストマーの系統としては、磁気記録媒体に要求される磁性塗膜の耐摩耗性、PETフィルムとの接着性、磁性材粒子との湿潤性のバランスが優れている点で、特にウレタン系化合物は本発明の目的に適する。

【0064】このようなウレタン化合物の例としては、イソシアネートとして、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、1, 3-キシレンジイソシアネート、1, 4-キシレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフロロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、デスモジュールL、デスモジュールN等の各種多価イソシアネートと、網状飽和ポリエステル（エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ペンタエリスリット、ソルビトール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、のような多価アルコールと、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸のような飽和多塩基酸との縮重合によるもの）、網状飽和ポリエーテル（ポリエチレン

グリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコール）やカプロラクタム、ヒドロキシ含有アクリル酸エステル、ヒドロキシ含有メタアクリル酸エステル等の各種ポリエステル類の縮重合物よりなるポリウレタンエラストマーが有効である。

【0065】ii) アクリルニトリル-ブタジエン共重合体エラストマー

シンクレアペトロケミカル社製ポリBDリクイッドレジンとして市販されている末端水酸基のあるアクリルニトリル-ブタジエン共重合体あるいは日本ゼオン社製ハイカー1432j等のエラストマー。

【0066】iii) ポリブタジエンエラストマー

シンクレアペトロケミカル社製ポリBDリクイッドレジンR-15等の低分子量末端水酸基を有するプレポリマーが、特に熱可塑性プラスチックとの相溶性、磁性粉との親和性の上で好適である。

【0067】また、ポリブタジエンの環化物日本合成ゴム製CBR-M901も熱可塑性プラスチックとの組合せにより優れた性能を発揮する。

【0068】その他、熱可塑性エラストマーで好適なものとしては、塩化ゴム、アクリルゴム、イソpreneゴムおよびその環化物（日本合成ゴム製CIR701）、エポキシ変性ゴム、内部可塑化飽和線状ポリエステル（東洋紡パイロン#300）等がある。

【0069】また、このようなエラストマー成分に代わる、あるいはこれに加える熱可塑性樹脂としては、線状飽和ポリエステル樹脂、バイエル社製デスモフェン#800、#1100、#2200の様なイソシアネートとの2液タイプに汎用性のある低分子量ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、クロルスルホン化ポリエチレン樹脂、ビニルイソブチルエーテル、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂等を使用することができる。

【0070】また、結合剤は、特に共重合体の水酸基と反応し得る化合物架橋剤により架橋することができる。

【0071】このような架橋剤としては、前にふれたようなイソシアネート基を有する多官能性イソシアネート化合物もしくはイソシアネート含有物のほか、ブチル化メラミン樹脂等が挙げられる。

【0072】このような結合剤を硬化するには、一般に加熱オーブン中で50～80℃にて6～100時間加熱すればよい。

【0073】本発明の磁気記録媒体の磁性塗料に用いる磁性粉は比表面積（BET値）30～60m²/g、pH8～10の金属磁性粉である。

【0074】磁性粉の比表面積は1点吸着法による比表面積自動測定装置（島津製作所製マイクロメリティックス2200-01型）にて測定すればよい。

【0075】BET値が、60m²/gをこえると分散性、電磁変換特性、転写が悪化し、また30m²/g未満になる

と S/N 比が悪くなる。

【0076】そこで、BET 値は $30 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0077】また、磁性粉の pH は JIS K5101 に準じて行えばよい。すなわち、磁性粉 5 g を蒸留水 100 ml とともにビーカーに入れ、加熱沸騰後室温まで冷却し、磁性粉を沈降させ、その上澄液の pH を pH メーター（例えば HORIBA F-7）にて測定すればよい。

【0078】pH が 8 未満となると、例えばオーディオでは低域での出力、感度が低下するなど電磁変換特性が低下する。また pH が 10 をこえると耐久性は低下する傾向にある。

【0079】用いる金属磁性粉の組成としては、Fe, Co, Ni の単体および、これらの合金、またはこれらの単体および合金に、Cr, Mn, Co, Ni、さらには Zn, Cu, Zr, Al, Ti, Bi, Ag, Pt 等を添加した金属が使用できる。また、これらの金属に B, C, Si, P, N などの非金属元素を少量添加したもので本発明の効果は失われぬ。

【0080】そして、これらの金属磁性粉の pH を $8 \sim 10$ に調整するには、調製法や組成を選択すればよい。

【0081】また、金属磁性粉に、アミン系、アンモニア系等を用いたアルカリ処理を施せばよい。

【0082】また、金属磁性粉は針状形態あるいは粒状形態のものを使用し、磁気記録媒体として用いる用途によって選択すればよい。

【0083】そして、このような金属磁性粉と前述の結合剤との混合比は、重量比で $10/1 \sim 1/10$ 程度とする。

【0084】磁性塗料には、その他必要に応じて各種研磨剤、潤滑剤、帯電防止剤、分散剤等を用途に合せて使用することが有効である。

【0085】なお、磁性粉と結合剤とを含む記録層の厚さは、通常 $1 \sim 7 \mu\text{m}$ 程度とする。

【0086】基体としては、ポリエステルフィルム、ポリアミド、ポリイミド等の各種樹脂、アルミ金属、ガラスなど目的に応じていずれを用いてもよい。

【0087】また、このような基体の記録層設層面の反対側に種々の公知のバックコート層を設けてもよい。

【0088】さらに、基体の両面に記録層を設けてもよい。

【0089】

【発明の具体的作用効果】本発明の磁気記録媒体は、結合剤として、極性基単量体と、塩化ビニルー水酸基含有単量体または塩化ビニルー酢酸ビニルー水酸基含有単量体との共重合体であって、ケン化工程を経ていないものを用い、また、磁性粉として、比表面積 (BET) $30 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、pH $8 \sim 10$ の金属磁性粉を用いるため、下記のすぐれた効果を有する。

【0090】(1) 結合剤に極性基が含有されているため、磁性塗料中の磁性粉の分散性がきわめて良好であり、かつ磁性塗料の経時安定性がきわめて良好である。

【0091】(2) 比表面積が $30 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ の磁性粉を用いるため結合剤との親和性がきわめて良好であり、磁性層はすぐれた耐久走行性を示し、また S/N 比が高いなどすぐれた電磁変換特性を示す。

【0092】(3) pH が $8 \sim 10$ の磁性粉を用いるため、電磁変換特性 (f 特性) がきわめて良好である。

【0093】(4) 結合剤として、ケン化工程を経ていない共重合体を用いることにより、脱塩酸および脱塩酸による樹脂自体の化学変化を防止し、また樹脂から遊離した HCl による磁性粉や他の磁気記録媒体構成の化学変化を防止し、磁性層はすぐれた経時安定性を示す。

【0094】

【発明の具体的実施例】次に、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0095】実施例 1

表 1 に示される比表面積 (BET 値)、pH を有する金属磁性粉を用意した。

【0096】

【表 1】

表 1

| 金属磁性粉 区 分 | 比表面積 (m^2/g) | pH |
|--------------|-----------------------------------|----|
| A (比較) | 40 | 5 |
| B (比較) | 40 | 6 |
| C (比較) | 40 | 7 |
| D | 40 | 8 |
| E | 40 | 9 |
| F | 40 | 10 |
| G (比較) | 40 | 11 |
| H (比較) | 25 | 8 |
| I | 30 | 8 |
| J | 50 | 8 |
| K | 60 | 8 |
| L (比較) | 65 | 8 |

【0097】なお、磁性粉の比表面積は、1 点吸着法による比表面積自動測定装置（島津製作所製マイクロメリティックス 2200-01 型）にて測定した。

【0098】また、磁性粉の pH は JIS K5101 に準じて磁性粉 5 g を蒸留水 100 ml とともにビーカーに入れ、加熱沸騰後の pH を pH メーター (HORIBA F-7) にて測定した。

【0099】また、表 2 に示される重合体を用意した。

【0100】

【表2】

表 2

| 共重合体 区分 | 重合度 | 塩化ビニル | 含有量 2HEMA | 含有量 (wt%) 酢酸ビニル | ビニル アルコール | 極性基含有 単量体 | 極性基含有 単量体 量 (wt%) |
|------------|-----|-------|--------------|--------------------|--------------|--|-------------------------|
| I | 400 | 85 | 13 | 0 | 0 | マレイン酸 | 2 |
| II | 300 | 80 | 13 | 5 | 0 | マレイン酸ソーダ | 2 |
| III | 300 | 85 | 13 | 0 | 0 | $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$ | 2 |
| IV | 400 | 80 | 13 | 5 | 0 | $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ | 2 |
| 比較I | 450 | 91 | 0 | 3 | 6 | — | — |
| 比較II | 400 | 90 | 0 | 3 | 5 | マレイン酸 | 2 |
| 比較III | 400 | 85 | 12 | 3 | 0 | — | — |

【0101】前記の金属磁性粉および共重合体を表3に示す組合せで使用し、下記のようにして、磁性塗料を製した。

【0102】

金属磁性粉

100重量部

共重合体

10重量部

ポリウレタン樹脂

10重量部

(日本ポリウレタン社製ニッポラン2304)

潤滑剤

1重量部

研磨剤

1重量部

メチルエチルケトン 70重量部
 メチルイソブチルケトン 70重量部
 トルエン 70重量部

【0103】この混合物ボールミル中で約20時間分散した。

【0104】次に、架橋剤としてコロネートL（日本ポリウレタン社製ポリイソシアネート）を添加し、8 μ mのポリエステルベースに塗布した。表面加工処理後、熱硬化処理を行い、塗膜厚5 μ mの磁気テープをえた。これらの塗布組成物の表面加工処理前のものについてグロメーター（村上式）にて光沢度を測定した。

【0105】結果を表3に示す。

【0106】また、上記の磁気テープについて下記の測定を行った。

【0107】（1）走行事故率（熱安定性）

テープを50℃、80%RH環境下で24時間および48時間連続走行した時の走行事故率を測定した。

【0108】（2）電磁変換特性

333Hzでの最大出力レベル（MOL333）（dB）および333Hzと16kHzでの感度（S333）（dB）と感度（S16k）（dB）を測定した。

【0109】なお、測定数値は、サンプルNo. 3（金属磁性粉区分C、共重合体区分I）の測定数値に対する相対値で示されている。

【0110】結果を表3に示す。

【0111】但し、金属磁性粉区分H（比較）の磁性粉については、感度は高いもののS/N比が悪く、磁気テープには不適當な結果となった。

【0112】

【表3】

表 3

| サンプル No. | 金属 磁性粉 区分 | 金属 磁性粉 比表面積 (m^2/g) | pH | 共重合体 区分 | 光沢度 (%) | 走行事故率 (%) | | 電磁変換特性 (dB) | | |
|-------------|-----------------|----------------------------------|----|------------|------------|--------------|------|-------------|-------|-------|
| | | | | | | 24hr | 48hr | MOL 333 | S 333 | S 16K |
| 1 (比較) | A | 40 | 5 | I | 70 | 0 | 20 | -1.0 | -1.0 | 0.0 |
| 2 (比較) | B | 40 | 6 | I | 70 | 0 | 20 | -1.0 | -0.5 | 0.0 |
| 3 (比較) | C | 40 | 7 | I | 70 | 0 | 20 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 4 | D | 40 | 8 | I | 70 | 0 | 20 | +0.5 | +0.5 | 0.0 |
| 5 | E | 40 | 9 | I | 70 | 0 | 20 | +0.5 | +0.5 | 0.0 |
| 6 | F | 40 | 10 | I | 70 | 0 | 20 | +1.0 | +1.0 | 0.0 |
| 7 (比較) | G | 40 | 11 | I | 70 | 20 | 50 | +2.0 | +1.0 | 0.0 |
| 8 (比較) | H | 25 | 8 | I | 90 | 0 | 20 | +1.0 | +1.0 | -1.0 |
| 9 | I | 30 | 8 | I | 80 | 0 | 20 | +0.0 | +0.0 | 0.0 |
| 10 | J | 50 | 8 | I | 70 | 0 | 20 | +0.0 | +0.0 | 0.0 |
| 11 | K | 60 | 8 | I | 70 | 0 | 20 | +0.0 | +0.0 | 0.0 |
| 12 (比較) | L | 65 | 8 | I | 60 | 10 | 20 | -1.0 | -1.0 | 0.0 |
| 13 | D | 40 | 8 | II | 60 | 0 | 20 | +0.5 | +0.5 | 0.0 |
| 14 | D | 40 | 8 | III | 70 | 0 | 20 | +0.5 | +0.5 | 0.0 |
| 15 | D | 40 | 8 | IV | 70 | 0 | 20 | +0.5 | +0.5 | 0.0 |
| 16 (比較) | D | 40 | 8 | 比較I | 30 | 60 | 60 | -1.0 | -1.0 | 0.5 |
| 17 (比較) | D | 40 | 8 | 比較II | 40 | 60 | 100 | -1.0 | -1.0 | 0.5 |
| 18 (比較) | D | 40 | 8 | 比較III | 40 | 70 | 100 | -1.0 | -1.0 | 0.5 |
| 19 (比較) | A | 40 | 5 | 比較I | 30 | 30 | 100 | -1.0 | -1.0 | 0.0 |
| 20 (比較) | B | 40 | 6 | 比較I | 30 | 50 | 100 | -1.0 | -1.0 | 0.0 |
| 21 (比較) | H | 25 | 8 | 比較I | 30 | 10 | 50 | +2.0 | +1.0 | 0.0 |
| 22 (比較) | L | 65 | 8 | 比較I | 20 | 100 | 100 | -2.0 | -2.0 | 0.0 |

【0113】表3に示される結果より本発明の効果は明

らかである。